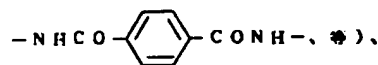
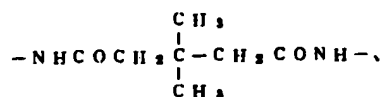


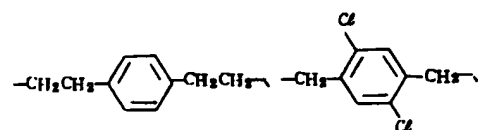
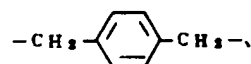
—NHCO—R<sub>2</sub>—CONH—基 (R<sub>2</sub>は置換または無置換のアルキレン基またはフェニレン基を  
表わし、例えば—NHCOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CONH—、



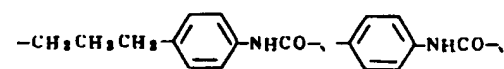
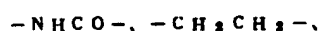
—S—R<sub>2</sub>—S—基 (R<sub>2</sub>は置換または無置換の  
アルキレン基を表わし、例えば、  
—S—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—S—、

— / 5 —

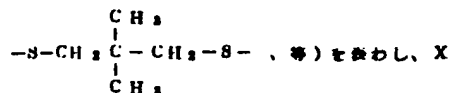
—NHCO—、—CONH—、—O—、—OCO—  
およびアラルキレン基 (例えば



等から選ばれたものを組合せて成立する基を含む。  
好ましい連結基としては以下のものがある。

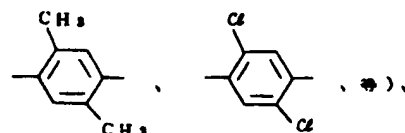


— / 7 —

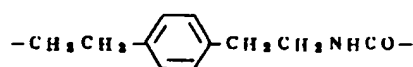
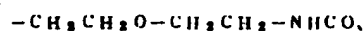
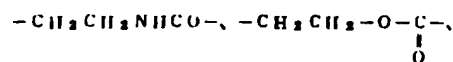


は前記 / 個の高を適當なところで2個の基にした  
ものを表わす。

一般式 (I) であらわされるものがビニル単量  
体の中にある場合の R<sub>1</sub> であらわされる連結基は、  
アルキレン基 (置換または無置換のアルキレン基  
で、例えば、メチレン基、エチレン基、/、/ O  
—デシレン基、—CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>—、等)、  
フェニレン基 (置換または無置換のフェニレン基  
で、例えば、/、p-フェニレン基、/、o-フ  
エニレン基、



— / 6 —



なおビニル単量体の中のビニル基は一般式 (I)  
であらわされるもの以外に置換基をとつてもよく、  
好ましい置換基は水素原子、塩素原子、または炭  
素酸 / ~ 基の低級アルキル基 (例えばメチル基、  
エチル基) を表わす。

芳香族一級アミン現像薬の酸化生成物とカップ  
リングしない非発色性エチレン様単量体としては  
アクリル酸、α-クロロアクリル酸、α-アルフ  
アクリル酸 (例えばメタクリル酸など) およびこれ  
らのアクリル酸類から誘導されるエステルもしくは  
アミド (例えばアクリルアミド、n-ブチルア

— / 8 —

クリルアミド、 $\alpha$ -ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、メタアクリルアミド、メチルアクリレート、エチルアクリレート、 $\alpha$ -プロピルアクリレート、 $\alpha$ -ブチルアクリレート、 $\alpha$ -ペンチルアクリレート、 $1,6$ - $\alpha$ -ブチルアクリレート、 $\alpha$ -エチルヘキシルアクリレート、 $\alpha$ -オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、 $\alpha$ -ブチルメタクリレートおよび $\beta$ -ヒドロキシメタクリレート)、メチレンジビスアクリルアミド、ビニルエステル(例えばビニルアセテート、ビニルプロピオネートおよびビニラウレート)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、芳香族ビニル化合物(例えばスチレンおよびその誘導体、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、ビニルアセトフェノンおよびスルホスチレン)、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸、ビニリデンクロライド、ビニルアルキルエーテル(例えばビニルエチルエーテル)、マレイン酸、無水マレイン酸、マレイン酸エステル、 $N$ -ビニル- $\gamma$ -ピロリドン、

- 19 -

$N$ -ビニルピリジン、および $\gamma$ -および $\epsilon$ -ビニルピリジン等がある。ここで使用する非脂肪性エチレン様不飽和単量体は2種以上を一緒に使用することもできる。例えば $\alpha$ -ブチルアクリレートとメチルアクリレート、スチレンとメタクリル酸、メタクリル酸とアクリルアミド、メチルアクリレートとジアセトンアクリルアミド等である。

ポリマー-カラーカプラー分野で周知の如く、固体水不溶性単量体カプラーと共重合させるための非結晶性エチレン様不飽和単量体は形成される共重合体の物理的性質および/または化学的性質例えば溶解度、写真コロイド組成物の結合剤例えばゼラチンとの相溶性、その可撓性、熱安定性等が好影響を受けるように選択することができる。

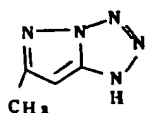
本発明に用いられるポリマーカプラーは水溶性のものでも、水不溶性のものでもよいが、その中でも特にポリマーカプラーラケツクスが好ましい。

本発明にかかる代表的なマゼンタカプラーの具体例を示すが、これらによつて限定されるもので

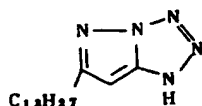
- 20 -

はない。

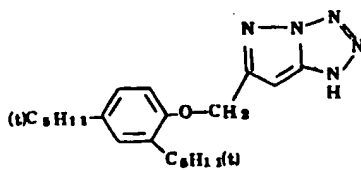
(1)



(2)

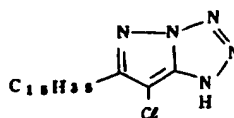


(3)

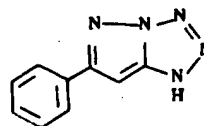


- 21 -

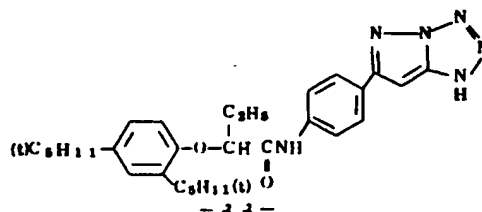
(4)



(5)

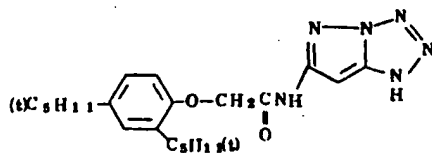


(6)

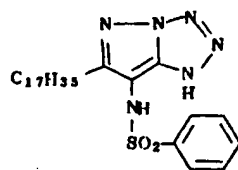


- 22 -

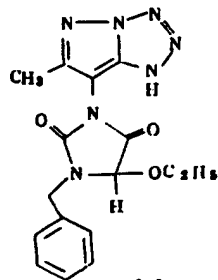
(7)



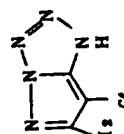
(8)



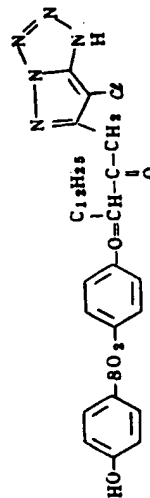
(9)



- 2 3 -

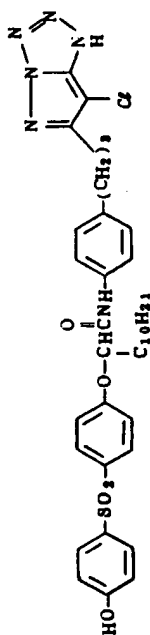


00

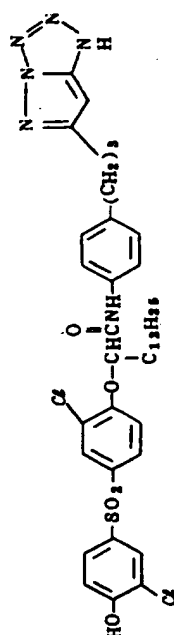


00

- 2 4 -

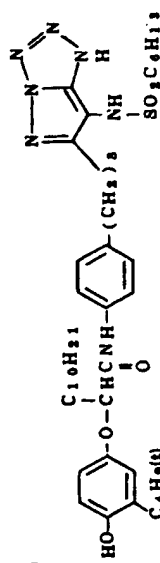


02

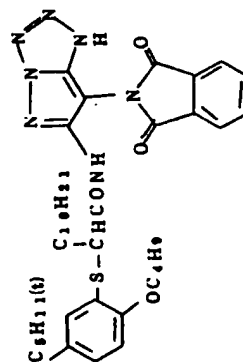


03

- 2 5 -



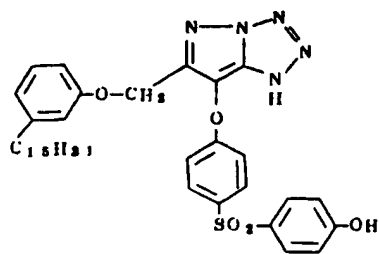
04



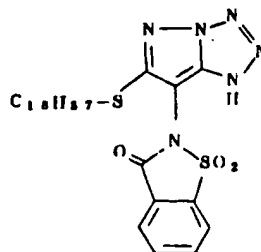
05

- 2 6 -

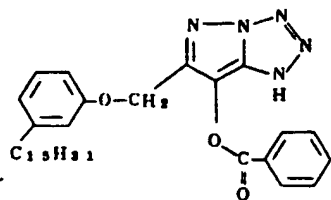
06



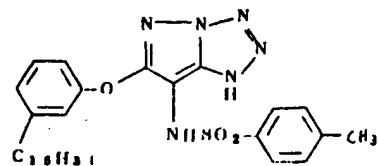
08



07



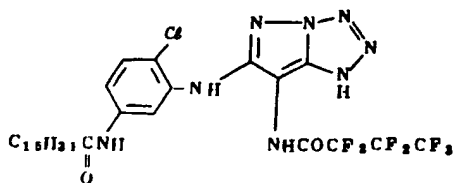
09



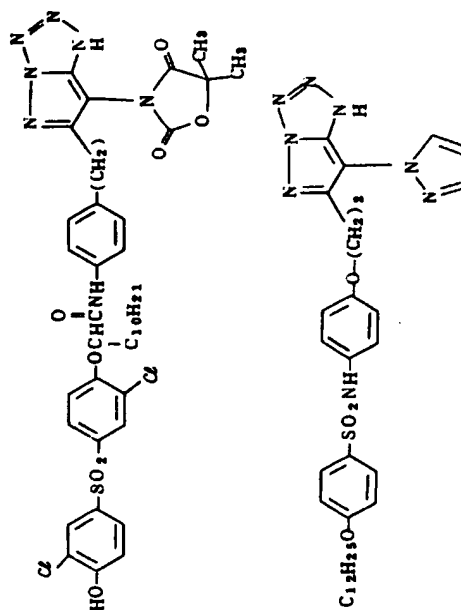
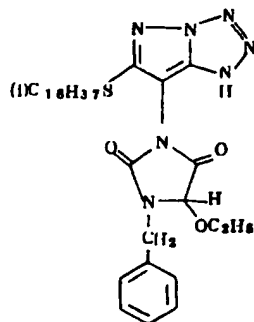
- 27 -

- 28 -

09



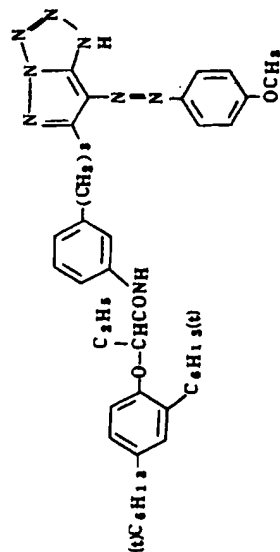
00



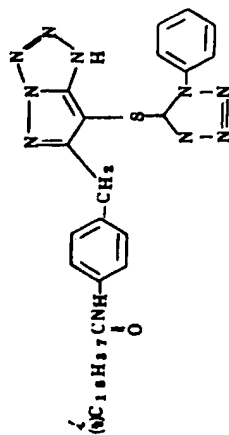
- 29 -

- 30 -

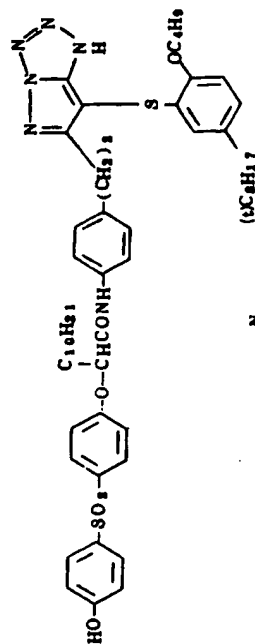
28



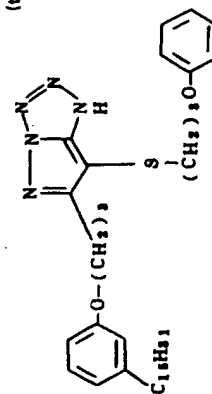
29



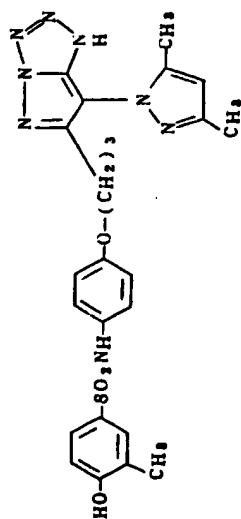
30



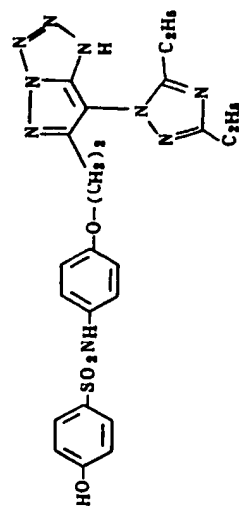
31



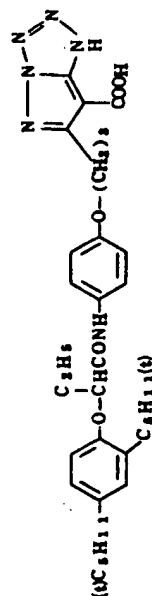
32



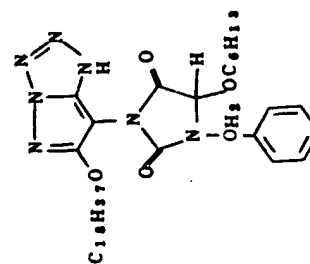
33

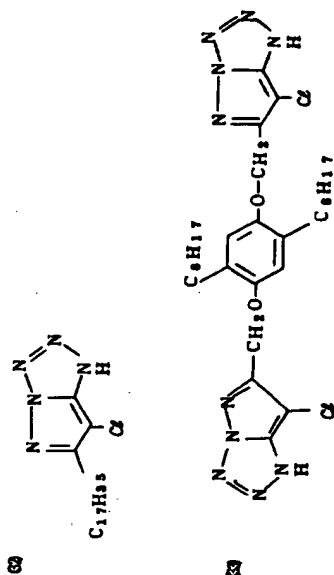


34

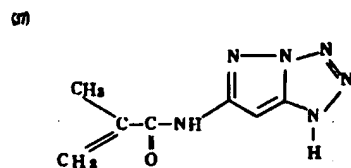
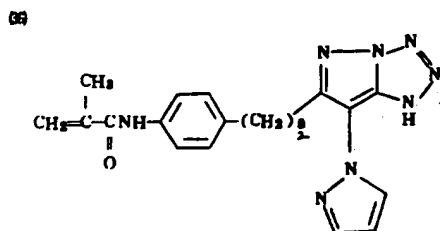


35



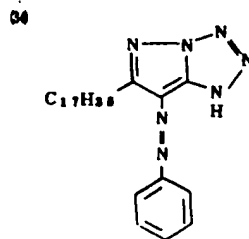


- 35 -

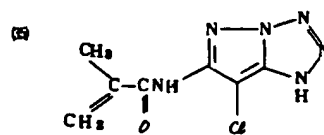


本発明のカプラーは一般的に下記の方法で合成することができる。

- 37 -

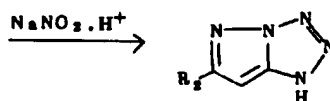
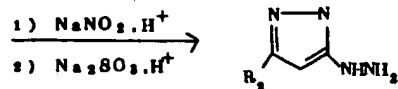
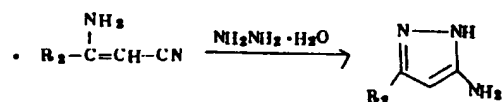


以下はポリマーカプラー用単量体として好ましい例である。

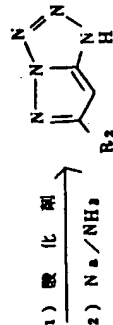
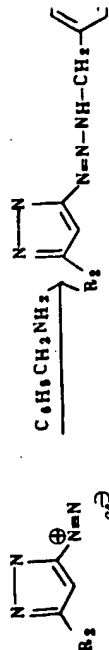


- 38 -

① 骨核の合成



- 39 -



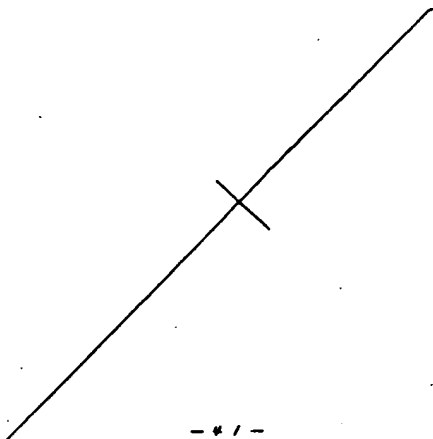
(R<sub>2</sub>はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルカルチオ基、アリールチオ基を表わす。)

- 39 -

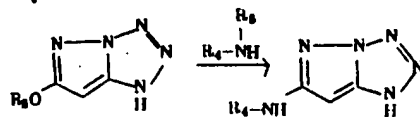
イルアミノ基、を表わす。)

上記反応のうち基本骨格の合成については、  
Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 2 / 698  
(1983年)、Chem. Ber., 119 2550  
(1986年)を参考に合成することができる。  
置換基の合成については、公知の方法で合成  
することができる。

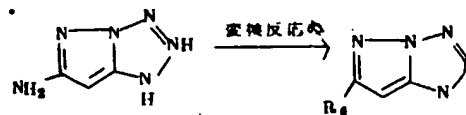
#### ④ ポリマーカプラーの一般的合成法



- 41 -



(R<sub>3</sub>はアルキル基、アリール基を表わし、  
R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>は水素原子、アルキル基、アリ  
ール基、ヘテロ環基を表わす。)



(R<sub>6</sub>は水素原子、ハロゲン原子、ヒドロキ  
シ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、  
ウレイド基、イミド基、スルファモイル基、  
アルコキシカルボニルアミノ基、カルバモ  
イルアミノ基、を表わす。)

- 40 -

ポリマーカプラーの合成法については溶液重合  
および乳化重合があるが、まず溶液重合について  
は米国特許 3,451,810号、特開昭 55-  
18765号に記載の方法で合成でき、一般式I  
であらわされる部分を含む単量体カプラーと非発  
色性エチレン単量体(例えばアクリル酸、ロー  
クロアクリル酸、メタアクリル酸のようなアル  
アクリル酸またはそのアクリル酸から誘導される  
エステルもしくはアミド(例えばアクリルアミド、  
n-ブチルアクリルアミド、n-ブチルメタアク  
リレート、メチルメタアクリレート、エチルメ  
タアクリレート、等))を適当な比率で、可溶性有  
機溶媒(例えば、ジオキサン、メチルセルソルブ、  
等)に溶解または混合し、適当な温度(30~1  
00℃位)で重合開始(物理的作用として、紫外  
線、高エネルギー放射等による化学的作用とし  
てパーサルフエート、過酸化水素、ベンゾイルペ  
ーオキシド、アゾビスアルキロニトリル等の開始  
剤によるフリーラジカルの生成によつて開始)す  
ることができる。重合反応終了後、有機溶媒への

- 42 -

押出、蒸餾、あるいは水への注加によつて重合体を分離することができる。また乳化重合法については米国特許 3, 370, 953 号に記載の方法で合成することができる。

#### ⑨ カップリング触媒基の一般的な導入法

##### (1) 酸素原子を連結する方法

本発明の相当量核カプラー、ノ H-ピラゾロ (1, 5-d) -テトラゾール系カプラーを実施例 1 に示すような方法で色素を形成させ、それを酸触媒の存在下で加水分解しケトン体とし、このケトン体を p d-炭素を触媒とする水素添加、Zn-酢酸による還元または水素化ホウ酸ナトリウムによる還元で、7-ヒドロキシノ H-ピラゾロ (1, 5-d) -テトラゾールを合成することが出来る。これを各種ハライドと反応させて目的とする酸素原子を連結したカプラーが合成できる。(米国特許 3, 926, 631 号、特開昭 57-70817 号参照)

##### (2) 窒素原子を連結する方法

窒素原子を連結する方法には大きく分けて 3 つ

- 43 -

7 位にフェノキシ基を有する化合物もこの方法で合成することができる。

第 3 の方法は、6 または 10 電子系芳香族環系ヘテロ環を 7 位に導入する場合に有効な方法で、特公開 57-36577 号に記載されているように前記第 2 の方法で合成した 7-ハロゲン体に対して 3 倍モル以上の 6 または 10 電子系芳香族環系ヘテロ環を添加し 50° ~ 150°C で無溶媒加熱するか、またはジメチルホルムアルデヒド、スルホランまたはヘキサメチルホスホトリアミド等非プロトン性極性溶媒中、50° ~ 150° で加熱することによつて 7 位に窒素原子で連結した芳香族環系ヘテロ環基を導入することができる。

##### (3) イオウ原子を連結する方法

芳香族メルカプトまたはヘテロ環メルカプト基が 7 位に置換したカプラーは米国特許 3, 237, 556 号に記載の方法、すなわちアリールメルカプタン、ヘテロ環メルカプタンおよびその対応するジスルフィドをハロゲン化炭化水素系溶媒に溶

- 44 -

の方法がある。第 1 の方法は、米国特許 3, 819, 391 号に記載されているように適当なニトロソ化剤でカップリング活性位をニトロソ化し、それを適当な方法で還元(例えば、p d-炭素等を触媒とする水素添加法、塩化銅-スズ等を使用した化学還元法)し、7-アミノノ H-ピラゾロ (1, 5-d) テトラゾールとして各種ハライドと反応させ、主としてアミド化合物は合成できる。

第 2 の方法は、米国特許 3, 725, 067 号に記載の方向、すなわち：適当なハロゲン化剤、例えば、塩化スルフリル、塩素ガス、臭素、N-クロロコハク酸イミド、N-ブロモコハク酸イミド等によつて 7 位をハロゲン化し、その後、特公開 56-45133 号に記載の方法で窒素ヘテロ環を適当な塩基触媒、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、ザアザビシクロ (3, 3, 3) オクタン、無水炭酸カリウム等の存在下で置換させ、7 位に窒素原子で連結したカプラーを合成することができる。窒素原子で連結した化合物のうち、

- 45 -

解し、塩素または塩化スルフリルでスルフェニルクロリドとし非プロトン性溶媒中に溶解した相当量ノ H-ピラゾロ (1, 5-d) -テトラゾール系カプラーに添加し合成することが出来る。アルキルメルカプト基を 7 位に導入する方法としては米国特許 3, 246, 733 号記載の方法、すなわちカプラーのカップリング活性位にメルカプト基を導入し、このメルカプト基にハライドを作用させる方法と S-(アルキルチオ)イソチオ尿素塩酸塩(または臭素塩酸)によつて 1 工程で合成する方法とが有効である。

##### 合成例 1

ノ H-6-メチルピラゾロ (1, 5-d) テトラゾール (例示カプラー (11) の合成

a) 中間体 1 : 3-アミノ-5-メチルピラゾールの合成

3-アミノクロトノエトリル (市販品、Aldrich カタログ) 18.6g と 80% 含水ヒドラジノ 31.6g を 300 ml のエタノール中で 12 時間加熱還流した。室温に戻した後減圧濃縮し、残

- 46 -



て減圧蒸留(1/7°C/0.4mmHg)して3-アミノ-5-メチルピラゾール17.7gを黄褐色の凝集体として得た。

b) カブラー(II)の合成 6-メチルピラゾロ(1,5-d)テトラゾールの合成

3-アミノ-5-メチルピラゾール0.97g(10mmol)を水10mlと炭酸塩5mlの濃厚溶液に溶かした。これに亜硝酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下し、さらに30分間そのまゝの温度でかくはんした。この溶液を、亜硫酸ナトリウム10gと水酸化ナトリウム0.4gを冷水40mlに懸濁させた中に加え、室温にもどるまでかくはんした。これに濃塩酸10mlを加えて、蒸気浴上で30分間加熱した(〜80°C)。減圧縮し、残液をエタノールで抽出したのち減圧縮した。残液を6N塩酸4mlに溶かし、亜硫酸ナトリウム0.69g(10mmol)の水溶液(10ml)を0~5°Cで滴下した。そのまゝの状態で1時間かくはんした。

-47-

を2.4g得た。

以下の骨格合成は、合成例1と同様に行ない/H-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾールを得ることが出来た。

H-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾール1.75gを50mlの塩化メチレン-ナトラヒドロフラン(1:1、容積)に溶解して、700mgのN-クロロスクシンイミドを添加した。過剰で2時間攪拌した後、さらに50mlの塩化メチレンを添加し、飽和重曹水、水で洗浄し、塩化メチレン層を濃縮し、無色の粉末を1.83g得た。

元素分析

理論値 H(9.50%), C(62.88%), N(18.34%)

実験値 H(9.56%), C(62.86%), N(18.33%)

本発明に用いられるマゼンタカブラーから形成されるマゼンタ色素は下記一般式で表わされる色素安定化剤と併用することによって耐光感率が向上する。

-49-

んしたのち、中和した。この水溶液に30mlの酢酸エチルを加え、よく抽出し、酢酸エチル層を分離し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。溶液を減圧除去し、残留物をシリカゲルカラムクロマト(溶媒液:CHCl<sub>3</sub>:メタノール=10:1)で精製し、無色粉末状のカブラー(II)を0.53g得た。

元素分析

理論値 H(4.09%), C(39.02%), N(56.89%)

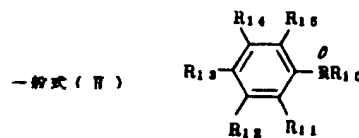
実験値 H(4.11%), C(39.01%), N(56.83%)

合成例2

H-7-クロロ-6-ヘプタデシルピラゾロ(1,5-d)テトラゾール(例示カブラー(III))の合成

3-オキソエイコサノニトリル3.1g(ステアロイルクロリドとナトリウムシアノメチリドより合成; J. Org. Chem. 25 736(1960年)参照)と80%飽水ヒドラジン1.2gを15mlのエタノール中で合成例1と同様に加熱濃縮し、3-アミノ-5-ヘプタデシルピラゾール

-48-



但し、R10は水素原子、アルキル基、アリール基、ヘテロ環基を換わし、R11、R12、R13、R14、R15は各々水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシルアミノ基を換わし、R12はアルキル基、ヒドロキシ基、アリール基、アルコキシ基を換わす。またR10とR11は互いに閉環し、5員または6員環を形成してもよく、その時のR12はヒドロキシ基、アルコキシ基を換わす。さらにまたR10とR11が閉環し、メチレンジオキシ環を形成してもよい。さらにまたR12とR14が閉環し、5員の炭化水素環を形成してもよく、その時のR12はアルキル基、アリール基、ヘテロ環基を換わす。

-50-

これらの化合物は、米国特許 3,933,016号、同 3,982,944号、同 4,234,216号明細書、特開昭 55-21,004号、同 54-143,330号明細書、英国特許公開 2,077,435号、同 2,062,888号明細書、米国特許 3,764,337号、同 3,432,300号、同 3,374,627号、同 3,573,050号明細書、特開昭 52-152235号、同 53-20327号、同 53-17,729号、同 53-6321号明細書、英国特許 1,347,536号、英国特許公開 2,066,975号明細書、特公開 54-12,337号、同 48-31,625号明細書、米国特許 3,700,455号明細書に記載された化合物をも含む。

本発明に用いられる写真感光材料の写真乳剤層には本願カプラーの他に通常の色形成カプラー、すなわち発色現像過程において芳香族/級アミン現像薬（例えば、フェニレンジアミン誘導体や、アミノフェノール誘導体など）との酸化カップリ

- 31 -

反応の生成物が無色であつて現像抑制剤を放出する無色色 D I R カップリング化合物を含んでもよい。

これらのカプラーの他にカップリング反応の生成物が無色であるような無色カプラー、カップリング反応により赤外吸収を有する色素を生成する赤外カプラー、カップリング反応により黒色色素を与える黒色カプラー等を含んでもよい。

またこれらの他、粒状性、色再現性等の写真性能の改良を目的に特開昭 57-111336号、同 57-111337号に示されるようなカップリング成分を離脱するカプラーや特開昭 57-138636号に示されるような発色現像主薬酸化体と酸化還元反応し得る基を離脱するカプラー等を使用することができる。

本発明のカプラーをハロゲン化銀乳剤層に導入するには公知の方法たとえば米国特許 2,323,027号に記載の方法などが用いられる。たとえばフタル酸アルキルエステル（ジブチルフタレート、ジオクタルフタレートなど）、リン酸エステル（ジフェニルフォスフェート、トリフェニル

- 32 -

ンダによつて発色しうる化合物を含んでもよい。例えば、マゼンタカプラーとして、5-ピラゾロンカプラー、ピラゾロベンツイミダゾールカプラー、シアノアセチルクロムカプラー、銅銀アシルアセトニトリルカプラー等があり、イエローカプラーとして、アシルアセトアミドカプラー（例えばベンゾイルアセトアニリド類、ピバロイルアセトアニリド類）、等があり、シアンカプラーとして、ナフトールカプラー、およびフェノールカプラー、等がある。これらのカプラーは分子中にバラスト基とよばれる疎水基を有するか、ポリマー状で非拡散のものが望ましい。カプラーは銀イオンに対し4当量性あるいは2当量性のどちらでもよい。また英国特許 2,083,640 A に示されるような現像により適度な拡散性を有する色素を生成するカプラーであつてもよい。また色補正の効果をもつカラーカプラー、あるいは現像とともに現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆる D I R カプラー）であつてもよい。

また D I R カプラー以外に、カップリング反

- 32 -

フォスフェート、トリクレジルフォスフェート、ジオクタルフタルフォスフェート）、クエン酸エステル（たとえばアセチルクエン酸トリブチル）、安息香酸エステル（たとえば安息香酸オクタール）、アルキルアミド（たとえばジエチルラウリルアミド）、脂肪酸エステル類（たとえばジブチルシエチルサタシネート、ジオクタールアセレート）、トリメチン酸エステル類（たとえばトリメチン酸トリブチル）など、または沸点約 30°C 乃至 150°C の有機酸、たとえば酢酸エチル、酢酸ブチルのごとき低級アルキルアセテート、プロピオン酸エチル、2級ブチルアルコール、メチルイソブチルケトン、 $\beta$ -エトキシエチルアセテート、メチルセロソルブアセテート等溶解したのち、親水性コロイドに分散される。上記の高沸点有機酸と低沸点有機酸とを混合して用いてもよい。

また特公開 51-39833号、特開昭 51-39843号に記載されている直化合物による分散法も使用することができる。

カプラーがカルボン酸、スルホン酸のごとき

- 34 -

酸基を有する場合には、アルカリ性水溶液として  
置水性コロイド中に入浴される。

本結晶の感光材料を製造するため用いられるハロゲン化銀として臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩臭化銀および塩化銀のいずれでもよい。好ましいハロゲン化銀は沃臭化銀である。

本発明に用いられる写真乳剤は、メチン色素類その純度によつて分光増感されてよい。これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であつて、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せ及び強色増感を示す物質はリサーチ・ディスクロージャ (Research Disclosure) / 76巻 / 7648 (1978年12月発行) 第23頁の1項に記載されている。

本発明の感光材料には親水性コロイド層にフイ

- 55 -

トリンダゾール類、トリアゾール類、ペンゾ  
トリアゾール類、ペンズイミダゾール類（特にニト  
ロ置換はヘロゲン置換体）；ヘテロ環メルカプ  
ト化合物類たとえばメルカプトチアゾール類、メ  
ルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズ  
イミダゾール類、メルカプトチアジアゾール類、  
メルカプトテトラゾール類（特にノーフエニル  
基—メルカプトテトラゾール）、メルカプトピリ  
ミジン類；カルボキシル基やスルホン基などの水溶  
性基を有する上記のヘテロ環メルカプト化合物類；  
チオケト化合物たとえばオキサゾリンチオン；ア  
ザインゲン類たとえばテトラアザインゲン類（特  
に4—ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テト  
ラアザインゲン類）；ベンゼンチオスルホン酸類；  
ベンゼンスルフィン酸；などのようなカブリ防止  
剤または安定剤として知られた多くの化合物を加  
えることができる。

本発明の感光材料は色カブリ防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、没食子酸誘導体、アスコルビン酸誘導体などを含む。

- 47 -

ルター染料として、あるいはイラジエーション防止その他種々の目的で、水溶性染料を含有してよい。このような染料にはオキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、シアニン染料及びアゾ染料が包含される。中でもオキソノール染料；ヘキオキソノール染料及びメロシアン染料が有用である。

本発明の写真感光材料の写真乳剤中には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的で、例えばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、ノビラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール顔料とえばベンゾチアゾリウム塩、ニ

- 56 -

有してもよい。

本発明を用いて作られる感光材料には親水性コロイド層に紫外線吸収剤を含んでよい。たとえばアリール基で置換されたベンゾトリアゾール化合物、チアゾリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、桂皮酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、さらに紫外線吸収性のポリマーなどを用いることができる。これらの紫外線吸収剤は上記親水性コロイド層中に固定されてもよい。

本発明に用いられるカラー現像液は、一般に、  
 感光現像主薬を含むアルカリ性水溶液から成る。  
 感光現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、  
 例えばフェニレンジアミン類（例えば  $\text{p}$ -アミノ  
 $\text{-N}$ 、 $\text{N}$ -ジエチルアニリン、 $\text{p}$ -メチル- $\text{p}$ -  
 アミノ- $\text{N}$ 、 $\text{N}$ -ジエチルアニリン、 $\text{p}$ -アミノ  
 $\text{-N}$ -エチル- $\text{N}$ - $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリ  
 ン、 $\text{p}$ -メチル- $\text{p}$ -アミノ- $\text{N}$ -エチル- $\text{N}$ - $\beta$ -  
 $\beta$ -ヒドロキシエチルアニリン、 $\text{p}$ -メチル- $\text{p}$ -  
 $\text{p}$ -アミノ- $\text{N}$ -エチル- $\text{N}$ - $\beta$ -メチルスルホ

- 38 -

メドエチルアニリン、 $\alpha$ -アミノ- $\beta$ -メチル-N-エチル-N- $\beta$ -メトキシエチルアニリンなど)を用いることができる。

この他、F. A. Mason 著 Photographic Processing Chemistry (Focal Press 刊、1966年)のP. 226~229、米国特許 3,193,015号、同 3,392,364号、特開昭 48-64933号などに記載のものを用いてもよい。

カラー現像液はその他、アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩、及びリン酸塩の如き pH 緩衝剤、臭化物、灰化物、及び有機カブリ防止剤の如き現像抑制剤ないし、カブリ防止剤などを含むことができる。又必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシルアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロシドライドの如きかぶせ剤、ノーフエニル- $\beta$ -ピラゾリド

- 59 -

る。エチレンジアミン四酢酸鉄(III)錯塩は独立の漂白剤においても、一溶漂白定着液においても有用である。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常水溶性銀塩(例えば硝酸銀)溶液と水溶性ハロゲン塩(例えば臭化カリウム)溶液とをゼラチンの如き水溶性高分子溶液の存在下で混合してつくられる。このハロゲン化銀としては、塩化銀、臭化銀のほか、混合ハロゲン化銀、例えば塩臭化銀、灰化銀、塩灰臭化銀等を用いることができる。ハロゲン化銀粒子の平均粒子サイズ(球状または球に近似の粒子の場合は、粒子直径、立方体粒子の場合は、縦長を粒子サイズとし、投影面積にもとづく平均で換す)は、 $2\mu$ 以下が好ましいが、特に好ましいのは、 $0.4\mu$ 以下である。粒子サイズ分布は狭くても広くてもいすれでもよい。

これらのハロゲン化銀粒子の形は立方晶形、八面体、その混合晶形等どれでもよい。

また平板状、特に直径/厚みが5以上、特に8以上の粒子が粒子の全投影面積の50%以上を占

- 61 -

ンの如き補助炭酸塩、粘性付与剤、米国特許 4,083,733号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、両性公開(U.S.) 2,622,950号に記載の酸化防止剤などを含んでもよい。

染色増感後の写真乳剤層は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時に行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば鉄(II)、コバルト(II)、クロム(VI)、銅(II)などの多価金属の化合物、過硫酸、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄(III)またはコバルト(II)の有機錯塩、例えばエチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ- $\gamma$ -プロパノール四酢酸などのアミノポリカルボン酸類あるいはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの有機酸の錯塩；過硫酸塩、過マンガン酸塩；ニトロソフェノールなどを用いることができる。これらのうちフェリシアン化カリ、エチレンジアミン四酢酸鉄(III)ナトリウム及びエチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウムは特に有用であ

- 60 -

めている乳剤と併用することもできる。

又、別々に形成した2種以上のハロゲン化銀写真乳剤を混合してもよい。更に、ハロゲン化銀粒子の結晶構造は内部まで一様なものであつても、また内部と外部が異質の層状構造をしたものや、英国特許 635,841号、米国特許 3,622,318号に記載されているような、いわゆるコンバージョン型のものであつてもよい。又、潜像を主として表面に形成する型のもの、粒子内部に形成する内部潜像型のものはいずれでもよい。これらの写真乳剤は Mees (ミース) 著、"The Theory of Photographic Process" (ザ・セオリー・オブ・フォトグラフィック・プロセス)、MacMillan 社刊；P. Graefides (ピー・グラフィデ) 著、"Chimie Photographique" (シミー・フォトグラフィック)、Paul Montel 社刊(1957年)等の成書にも記載され、一般に知られている。

P. Graefides 著 Chimie et Physique Photographique (Paul Montel 社刊、

- 62 -

1967年)、G. F. Duffin 著  
Photographic Emulsion Chemistry  
(The Focal Press 刊、1966年)、V.  
L. Zelikman et al 著 Making and  
Coating Photographic Emulsion  
(The Focal Press 刊、1964年)など  
に記載された方法を用いて調整することができる。  
即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、又可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を  
反応させる形式としては、片側混合法、同時混合  
法、それらの組合せなどのいずれを用いてもよい。

粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方  
法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。  
同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生  
成される液相中のpHを一定に保つ方法、即ち、  
いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用  
いることもできる。

この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイ  
ズが均一に近いハロゲン化銀乳剤が得られる。

別々に形成した3種以上のハロゲン化銀乳剤を

- 63 -

ためには、前記GlaeskenまたはZelikman  
らの著書あるいはH. Frieser編 "Die  
Grundlagen der Photographischen  
Prozesse mit Silberhalogeniden"  
(Akademische Verlagsgesellschaft,  
1968)に記載の方法を用いることができる。

本発明を用いて作られる感光材料の写真乳剤層  
または他の親水性コロイド層には塗布助剤、帯電  
防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止及び写  
真特性改良(例えば、現像促進、硬化、増感)  
等種々の目的で、種々の界面活性剤を含んでもよ  
い。

#### 実施例1

本発明のカプラー(1)、および下記化学構造式A  
で表わされる比較カプラー、それぞれ1.1ミリ  
モルを10mlのエタノールに溶解し、この中にカ  
プラー増感主薬である 4-N-エタール-N-(メ  
タンスルホンアミドエタール)アミノ-2-メ  
チルアニリン / 硫酸塩を1.3mmol懸濁させ、  
次に無水硫酸ナトリウム1.2.9mmolを5mlの

- 63 -

混合して用いてもよい。

ハロゲン化銀粒子形成又は物理増感の過程にか  
いて、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、  
イリジウム塩又はその錯塩、ロジウム塩又はその  
錯塩、鉄塩又は鉄錯塩などを、共存させてもよい。

乳剤は沈殿形成後あるいは物理増感後、通常  
可溶性塩類を除去されるが、そのための手段とし  
ては古くから知られたゼラチンをゲル化させて行  
うヌーデル水洗法を用いてもよく、また多価アニ  
オンより成る無機塩類、例えば硫酸ナトリウム、  
アニオン性界面活性剤、アニオン性ポリマー(例  
えばポリスチレンスルホン酸)、あるいはゼラチ  
ン誘導体(例えば脂肪族アシル化ゼラチン、芳香  
族アシル化ゼラチン、芳香族カルバモイル化ゼラ  
チンなど)を利用した沈降法(フロキュレーション)  
を用いてもよい。可溶性塩類除去の過程は省  
略してもよい。

ハロゲン化銀乳剤は、化学増感を行わない、い  
わゆる未使熟(Primitive)乳剤を用いること  
もできるが、通常は化学増感される。化学増感の

- 64 -

水に溶解した水溶液を添加し、室温で撹拌した。  
この混合液の中に、過硫酸カリウム3.4mmol  
を含む10mlの水溶液を徐々に滴下した。

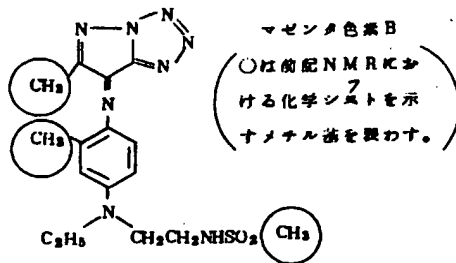
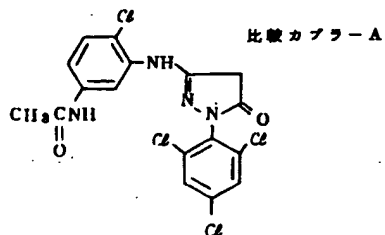
20分で1時間良く撹拌した後50mlの酢酸エタ  
ルと50mlの水を加え抽出操作を行なった。酢酸  
エタール層を飽和食塩水でよく洗浄した後、溶媒を  
除去し、残度をシリカゲルカラムクロマトで分離  
した。溶離液はエタール-エタールで行なった。本発  
明カプラー(1)から得られたマゼンタ色素のNMR  
スペクトルは、重クロロホルム( $CCl_2$ )中、  
以下の通りである。

$\delta$ (ppm) 8.75(d, 1H,  $J=10$  Hz),  
6.50-6.80(m, 2H),  
6.15(br, 1H), 3.24-  
3.75(m, 6H), 2.95(s,  
3H), 2.88(s, 3H), 2.  
41(s, 3H), 0.81(br,  
3H)

アンダーラインで示される3つのメチル基の吸  
収は下記構造式Bを満足する。この色素はoil状

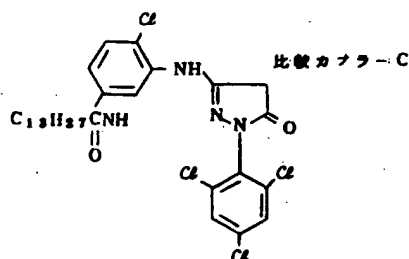
- 66 -

で結晶しなかつた。



- 67 -

溶布用助剤、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、保護剤：3-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-5-トリアジンを加え三酢酸セルロース支持体上に塗布した。さらにこの層の上に保護層としてゼラチン塗布液を塗布し（ゼラチン/ g/m<sup>2</sup>）乾燥し、フィルムAとした。



一方、本発明のカプラー(3)を7. / g、使用し、上記フィルムAと同じようにしてそれぞれフィルムBを作成した。

同様にして本発明のカプラー(3)を8. / g使用し、減圧性塩化銀乳剤200gを用いた以外は上記フィルムAと同じようにしてフィルムCを作

- 68 -

マゼンタ色素Bと比較カプラーAから形成されたマゼンタ色素の酢酸エテル中の可視吸収スペクトルを第1図に示す。両者の吸収スペクトルの最高強度を1. 0に規格化して比較した。

図1からわかるように本発明のカプラーから得られる色素は、比較カプラーAから形成される色素に比較し、λmaxの位置は長波長側にシフトしているが、400~450nm付近の吸収がなく、長波長側の裾がシャープに切れており、カラー写真感光材料に使用した場合に色再現上有利であることがわかる。

#### 実施例1

下記に示す比較カプラーC、1. 5gトリオクタノールスルホン酸ナトリウムを含む10gゼラチン水溶液100gに加え、ホモジナイザー乳化機を用いて攪拌乳化し、乳化物を得た。この乳化物を減圧性塩化銀乳剤（Br 4. 5モル、Cl 3. 5モル）300g（銀/ g、5. 5g含有）と混合し、

- 68 -

成した。

上記フィルムA~Cを感光計で1000ルクス/秒で露光し、次の処理液で処理した。

#### 処理液

ベンジルアルコール	1. 5ml
ジエチレントリアミン5酢酸	5g
KBr	0. 4g
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30g
ヒドロキシアミン硫酸塩	3g
γ-アミノ-β-メチル-N-エチル-N-β-(メタンスルホンアミド)エチルアニリン	4. 5g
水で1000mlにする	pH10. 1

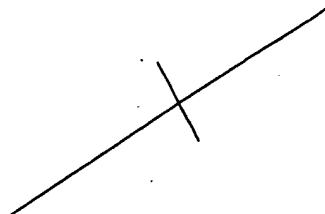
#### 漂白定着液

テオ硫酸アンモニウム	1. 50ml
(70wt%)	
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	5g
Na (Fe (EDTA))	40g

- 70 -

EDTA 4.9  
 水で 1000mlにする pH 4.8  
 処理工程 温度 時間  
 現像液 33° 3分30秒  
 漂白定着液 33° 1分30秒  
 水洗 28~33° 3分

処理した後の色素濃度をマクベス濃度計スタータスAAフィルターにて測定した。また色素像の分光吸収スペクトルをも測定した。色素像のフィルム上での吸収も実施例1と同様、吸収が無く長波長側の裾の切れたものであつた。染色特性について下表に描ける。



- 71 -

フィルム	カラー	モル比 Ag/Clp	最大濃度	最大吸収波長	吸収(420nm における吸収強度)
A	比較カラー-(C)	6	2.64	336nm	0.137
B	本発明のカラ- (3)	6	2.95	336nm	0.051
C	3	6	3.36	336nm	0.050

※最大吸収強度を1としたとき

- 72 -

本発明のカラ-は、従来のマービラゾン型カラ-に比べてより高い染色濃度を与え、化合物(3)で代替される二当量カラ-は少ない塗布量で高い染色濃度を与えることがわかる。

また420nm付近の吸収が本発明のカラ-では比較カラーに比べて非常に低く、色再現の良いことを示している。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は色素の吸収スペクトルである。

A…実施例1のカラ-Aから生成する色素の吸収スペクトルである(比較例)

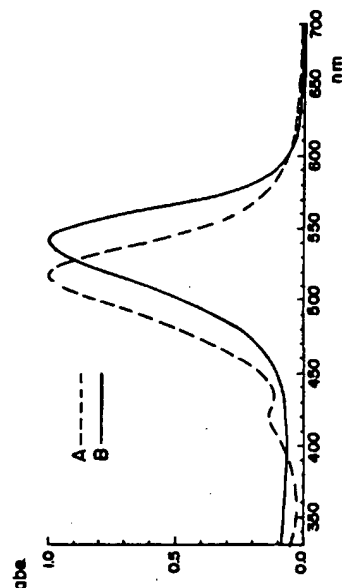
B…実施例1のカラ- (1)から生成する色素の吸収スペクトルである。(本発明)

縦軸は吸収強度(1に規格化してある)をあらわし、横軸は波長(nm)をあらわしている。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

- 73 -

第1図



# 手続補正書

昭和59年11月2日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和58年特願第142801号

2. 発明の名称 カラー画像形成方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

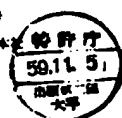
住 所 神奈川県南足柄市中町210番地

名 称 (520)富士写真フイルム株式会社

代表者 大 西 貴

通 信 先 〒100 東京都港区西麻布3丁目26番30号

富士写真フイルム株式会社 東京本社  
電話 (400) 2537



と補正する。

1. 第7頁/行目の

「ブナル」を

「ブタン」

と補正する。

2. 第7頁2行目の

「フエノキシ」ブナル」を

「フエノキシ」ブタン」

と補正する。

3. 第7頁/2行目の

「N, Nのジブチ」を

「N, N-ジブチ」

と補正する。

4. 第11頁/4行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

と補正する。

5. 第11頁/7行目の

「フエニル」を

「ベンゼン」

- 2 -

4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」  
の欄および図面

5. 補正の内容

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄の記載

を以下のように補正する。

1. 第3頁/7行目の

「塩率性の高く」を

「塩率性が高く」

と補正する。

2. 第7頁2行目の

「カルボキシ基」を

「カルボキシル基」

と補正する。

3. 第7頁/8行目の

「ヘキシル」を

「ヘキサン」

と補正する。

4. 第8頁/8行目の

「ドデシル」を

「ドデカン」

- / -

と補正する。

10. 第11頁/7行目の

「ドデシル」を

「ドデシルオキシ」

と補正する。

11. 第11頁20行目の

「オクタデシル」を

「オクタデシルオキシ」

と補正する。

12. 第12頁2行目の

「オキシ」を

「フエノキシ」

と補正する。

13. 第12頁/0行目の

「フエノキシル基」を

「フエノキシ基」

と補正する。

14. 第13頁2行目の

「スルファモノイル」を

「スルファモイル」

- 3 -



と補正する。

15 第 3 頁 6 行目の

「ノベンジルーエトキシ」を

「ノベンジルーターエトキシ」

と補正する。

16 第 3 頁 3 行目の

「トリアゾール」を

「テトラゾール」

と補正する。

17 第 4 頁 3 行目の

「ヘキサスルホニル」を

「ヘキサンスルホニル」

と補正する。

18 第 4 頁 11 行目の

「テオフエニル」を

「テエニル」

と補正する。

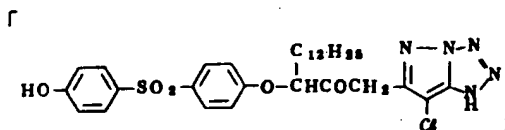
19 第 8 頁 3 ~ 3 行目の

「α-アルアクリル酸」を

「α-アルキルアクリル酸」

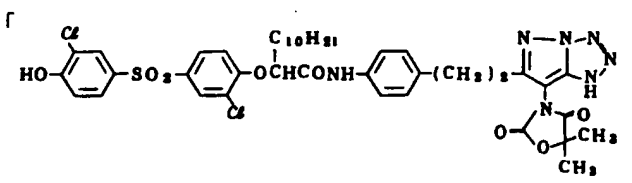
- 4 -

22 第 24 頁 化合物 11 の構造式を



と補正する。

23 第 30 頁 化合物 12 の構造式を



と補正する。

と補正する。

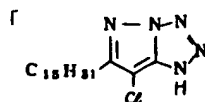
20 第 9 頁 10 行目の

「メチレンビス」を

「メチレンビス」

と補正する。

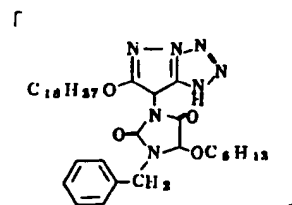
21 第 22 頁 化合物 (4) の構造式を



と補正する。

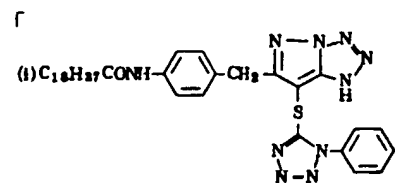
- 5 -

24 第 32 頁 化合物 20 の構造式を



と補正する。

25 第 33 頁 化合物 21 の構造式を

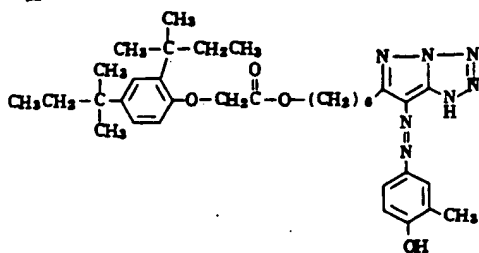


と補正する。

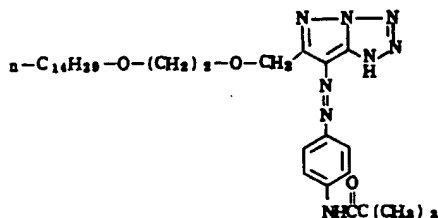
- 6 -

24 第 36 頁化合物 84 の構造式の誤り、以下を挿入する。

(39)

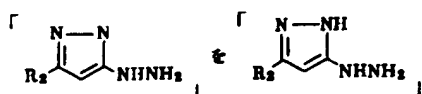


(40)



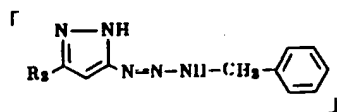
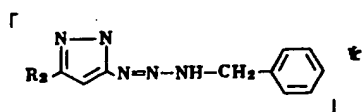
- 7 -

25 第 38 頁中設の化合物の構造式



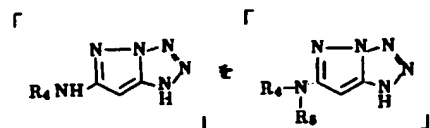
と補正する。

26 第 39 頁上設の化合物の構造式



と補正する。

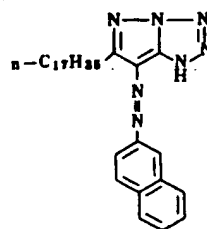
27 第 40 頁上設右の化合物の構造式



と補正する。

- 9 -

(39)



27 第 36 頁の化合物 (39) の番号を

「(39)」

と補正する。

28 第 37 頁の化合物 (39) および (40) の番号をそれ

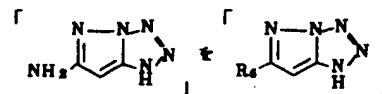
ぞれ

「(39)」 および 「(40)」

と補正する。

- 8 -

22 第 40 頁下設左の化合物の構造式



と補正する。

23 第 41 頁 3 行目の

「2 / 698」を

「2 / 698」

と補正する。

24 第 41 頁 4 行目の

「89 255」を

「89 255」

と補正する。

25 第 42 頁 4 行目の

「一般式 I」を

「一般式 (I)」

と補正する。

26 第 43 頁 7 ~ 8 行目の

「アルアクリル酸」を

「α-アルキルアクリル酸」

- 10 -

と補正する。

37. 第43頁/4~5行目の

「/00 °位」を

「/00 °C位」

と補正する。

38. 第43頁/7行目の

「pd」を

「Pd」

と補正する。

39. 第44頁4行目の

「pd」

「Pd」

と補正する。

40. 第44頁/5行目の

「鹽素ヘナロ」を

「含鹽素ヘナロ」

と補正する。

41. 第44頁/7行目の

「ザアザ」

「ジアザ」

- / / -

と補正する。

47. 第46頁/7行目の

「クロトノニトリル」を

「クロトノニトリル」

と補正する。

48. 第46頁/8行目の

「ヒドラジーン」を

「ヒドラジン」

と補正する。

49. 第47頁/7行目の

「J. Org. Chem. 25, 736」を

「J. Org. Chem., 25, 736」

と補正する。

50. 第50頁4行目の

「R<sub>12</sub>」を

削除する。

51. 第52頁3行目の

「ベンツイミダゾール」を

「ベンズイミダゾール」

と補正する。

- / 3 -

と補正する。

42. 第53頁3~4行目の

「芳香族鹽素」を

「芳香族含鹽素」

と補正する。

43. 第53頁8行目の

「芳香族鹽素」を

「芳香族含鹽素」

と補正する。

44. 第53頁9~10行目の

「アルデヒド」を

「アミド」

と補正する。

45. 第53頁/1~2行目の

「/50 °で」を

「/50 °Cで」

と補正する。

46. 第46頁/0行目の

「臭素酸」を

「臭素酸塩」

- / 2 -

52. 第58頁20行目の

「メタンスルホ」を

「メタンスルホン」

と補正する。

53. 第61頁/9行目の

「直径/厚みが」を

「直径/厚みの比が」

と補正する。

54. 第63頁7行目の

「調整」を

「調製」

と補正する。

55. 第66頁/0行目の

「COCl<sub>2</sub>」を

「CDCl<sub>2</sub>」

と補正する。

56. 第66頁/2行目の

「δ(ppm)」を

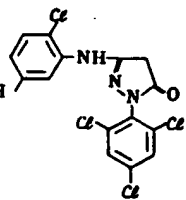
「δ(ppm)」

と補正する。

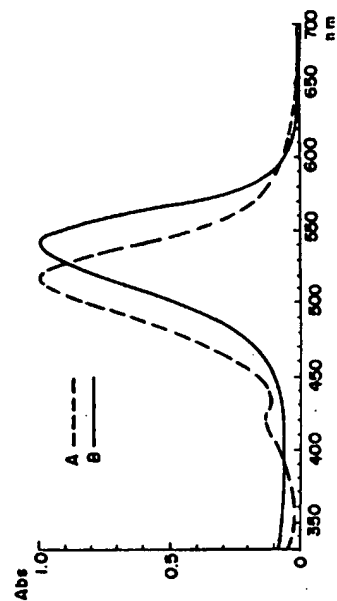
- / 4 -

「第 / 四」

■ 第 67 頁比較カプラー C の構造式を

$$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{CONH}$$


(2) 図面を別紙のように補正する。



第一區